

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62248617  
PUBLICATION DATE : 29-10-87

APPLICATION DATE : 21-04-86  
APPLICATION NUMBER : 61093017

APPLICANT : OKURA IND CO LTD;

INVENTOR : ISHIGURO SHINYA;

$$0.004(100 - X) + 0.10 \geq Mc \geq 0.022\sqrt{(100 - X)}$$

INT.CL. : B29C 47/00 C08J 5/18 // B29C 55/12  
B29K 29:00 B29L 7:00

TITLE : MANUFACTURE OF UNSTRETCHED  
RAW FILM FOR BIAXIALLY  
STRETCHED FILM OF SAPONIFIED  
THING OF ETHYLENE-VINYL  
ACETATE COPOLYMER

ABSTRACT : PURPOSE: To enable biaxial stretching to be effected in a stable state by eliminating a variation in stretchability based on a difference among raw material lots by specifying the water content of EVOH.

CONSTITUTION: EVOH(saponified thing of ethylene-vinyl acetate copolymer) whose ethylene content is 26~55 mol% and saponification degree is 98% or more is used for the title method. When the EVOH whose ethylene content exceeds 55mol% is used, gas barrier properties of biaxially stretched film to be obtained are deteriorated suddenly according to an increase of the ethylene content even if a saponification degree of the same is high and transparency is deteriorated also. When the EVOH whose ethylene content is less than 26 mol% is applied to the method, it is undesirable as water resistance of the biaxially stretched film to be obtained becomes insufficient and dependence of the gas barrier properties on humidity becomes high. Degree when the same is less than 98% the saponification is undesirable as the gas barrier properties are deteriorated. Then film is extruded and molded under a state where the water content satisfying the following expression is made to contain further. Provided that,  $M_c$  is the water content (wt%) and  $X$  is the ethylene econtent (mol%) ( $26 \leq X \leq 55$ ) in the expression.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-248617

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	④3公開 昭和62年(1987)10月29日
B 29 C 47/00	C E X	6660-4F	4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
C 08 J 5/18		7258-4F	
// B 29 C 55/12		7446-4F	
B 29 K 29:00			
B 29 L 7:00			

④4発明の名称 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物二軸延伸フィルム用未延伸  
原反フィルムの製造方法

②1特 願 昭61-93017

②2出 願 昭61(1986)4月21日

⑦2発 明 者 近 藤 和 夫 丸亀市中津町1304-1  
 ⑦2発 明 者 石 黒 信 也 丸亀市中津町字久国1174-11  
 ⑦1出 願 人 大倉工業株式会社 丸亀市中津町1515番地  
 ⑦4代 理 人 弁理士 大 浜 博

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物二軸延伸  
フィルム用未延伸原反フィルムの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. エチレン含有率26～55モル%、ケン化度  
98%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン  
化物に一般式

$$0.004(100-X)+0.10 \geq Mc \geq 0.022\sqrt{(100-X)}$$

但し、Mc:含有水分率 (wt%)

X :エチレン含有率(モル%)(26 ≤ X  
≤ 55)

を満足する様に水分を含有させた状態で押出成型  
する事を特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合  
体ケン化物二軸延伸フィルム用未延伸原反フィル  
ムの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン

化物(以下EVOHと称する)の二軸延伸フィルム  
を製造するための未延伸原反フィルムを製造する  
方法に関するものであり、さらに詳しくは、該未  
延伸原反フィルムの押出成型に際し、EVOHの  
含有水分率を特定する事により、後工程での二軸  
延伸加工性が良好であるようにした未延伸原反フ  
イルムを製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

EVOHのフィルム(未延伸のもの)は、気体遮  
断性及耐油性等に優れているので、食品等の包装  
材料として広く使用されている。しかし、EVO  
Hの未延伸フィルムは耐水性や耐透湿性に劣り、  
しかも、熱水により軟化してしまうという欠点がある  
ほか、抗張力や靱の強さ等の物理的強度にも劣る  
という問題を有している。しかし、これらの  
問題点は、未延伸フィルムを二軸延伸する事により  
改善出来る事が一般に知られている。

しかし、EVOHの二軸延伸は水素結合が強く、  
結晶化度が高いため組織が固定化されやすいので、  
延伸に要する仕事量が大きく、延伸中にフィルム

破断を生じてしまうので、延伸が非常に困難であるとされている。そのために、従来のポリプロピレンやポリエチレンテレフタレート等の延伸に用いられている通常の二軸延伸方法、例えば、テンター方式やインフレーション方式等をそのままEVOHの二軸延伸に適用する事は出来ない。

そこで、EVOHの二軸延伸方法については、従来から色々の工夫がなされて来ており、特許公報等にも色々工夫されたEVOHの二軸延伸方法が記載されている。例えば、未延伸原反フィルムの含有水分率を特定し、延伸性を改善する方法として、特公昭53-43198号公報には、含有水分率を4wt%以下とし、150℃から融点より5℃低い温度で延伸する方法が記載されている。又、特公昭53-43199号公報には含有水分率を4wt%以上とし、ガラス転移点から150℃以内で延伸する方法が記載されている。さらに、特開昭52-129776号公報及び特開昭52-129777号公報には、チューブ状二軸延伸方法で含有水分率を5~20wt%とし、加熱ゾー

フィルム破断を生じてしまう様な未延伸原反フィルムしか得られない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、ベント孔を有さない一般的な押出機を用いてEVOHの二軸延伸フィルム製造用未延伸原反フィルムを押出成型する際、二軸延伸工程時にフィルム破断を生じる原因となる様な気泡を生ぜず、しかも、二軸延伸加工性の良好なる未延伸原反フィルムを製造しようとするものである。さらに、本発明は、押出成型時の押出機にかかる負荷や樹脂圧を余り上昇させる事なく、押出成型性を良好ならしめるようにした方法を見い出そうとするものである。

(問題点を解決するための手段)

一般にEVOHを適正な温度で押出成型しても、得られる押出成型品に気泡が含まれる事があるのは、使用するEVOHが水分を吸収しているためと考えられる。そして、この様な気泡を有した状態で押出成型された未延伸原反フィルムを用いて、二軸延伸加工を行なうと、延伸時に気泡の所より

ン全域にわたって均一に加熱する方法が記載されている。特開昭55-91632号公報には、実質的に水分を含有しない未延伸原反フィルムから二軸延伸EVOHフィルムを生産する方法が記載されている。しかし、これらの特許公報の様に、未延伸原反フィルムの含有水分率を特定しただけでは常に安定した状態で二軸延伸フィルムは得られない。その原因は押出成型時にEVOHに含まれる水分が原料により相違するためである。ところが、これらの特許公報には、EVOHの未延伸原反フィルムを押出成型する際の含有水分率については何等記載されていない。ただ、特開昭53-88067号公報には15~60wt%の水分単独又は水分と可塑剤の両者を均一に配合せしめた組成物より未延伸フィルムを製造し、二軸延伸EVOHフィルムを製造する事が記されている。しかし、上記の方法の様に、多量の水分等を含んだEVOH組成物では、従来より使用されている様なベント孔を有さない一般的な押出機を使用する場合、押出成型時に気泡を生じ二軸延伸工程時に

フィルム破断を生じてしまう。そこで、EVOHの二軸延伸フィルムを製造するに際しては気泡を全く有しない未延伸原反フィルムを製造する事が絶対条件である。そのためには、ベント孔を有する押出機を用いて、押出混練中にEVOHに含有する水分を水蒸気として飛散させる方法が考えられる。しかし、EVOHは高温熔融状態では酸化劣化しやすい性質を有するので、EVOHの押出成型はベント孔を有さない押出機を使用する事が好ましい。そこで、ベント孔を有さない一般の押出機による押出成型では、気泡を有さない押出成型品を得るために気泡の発生原因となるEVOH中の含有水分を抑え、一定の基準以下の状態で使用する事が必要である。

そこで、本発明に於ては、ベント孔を有さない一般の押出機を用いても気泡を全く有さない押出成型品を得ることができる様なEVOHの含有水分率について種々検討を加えた結果、押出成型品に気泡を生じさせない様なEVOHの含有水分率は、そのエチレン含有率と深い関係が有り、下記

の(1)式を満足する時、気泡を生じないことを見い出した。

$$Mc \leq 0.004(100 - X) + 0.10 \cdots (1)$$

但し、Mc:含有水分率 (wt%)

$$X: \text{エチレン含有率(モル\%)} (2.6 \leq X \leq 5.5)$$

本発明のEVOH二軸延伸フィルム製造用未延伸原反フィルムの製造には、次の理由によりエチレン含有率が2.6~5.5モル%、ケン化度が9.8%以上であるEVOHを使用する。すなわち、エチレン含有率が5.5モル%を超えるEVOHを使用した未延伸原反フィルムより得られる二軸延伸フィルムは、ケン化度が高くて、エチレン含有量の増加に伴ってガス遮断性が急激に低下し、透明性も悪くなる。又、エチレン含有率が2.6モル%に満たないEVOHを使用した未延伸原反フィルムより得られる二軸延伸フィルムは、耐水性が不十分となり、且つ、ガス遮断性の湿度依存度が大きくなり好ましくない。そこで(1)式中のXは2.6モル%以上で5.5モル%以下の範囲とする。

そこで、本発明に於ては、二軸延伸性を良好ならしめ、しかも、押出機にかかる負荷が大きくなりえない様な押出成型時のEVOHの含有水分率についても種々検討を加えた。

その結果、この様なEVOHの二軸延伸性、及び押出時の負荷に影響を及ぼすEVOHの含有水分率は、そのエチレン含有率と深い関係があり、下記の(2)式を満足する時、これらの問題が解決出来る事を見い出した。

$$Mc \geq 0.022(100 - X) \cdots (2)$$

但し、Mc:含有水分率 (wt%)

$$X: \text{エチレン含有率(モル\%)} (2.6 \leq X \leq 5.5)$$

尚、上記の基準以上の水分を含有したEVOHを用いて押出成型された未延伸原反フィルムでないとなぜ二軸延伸性が良好でないかは明らかではないが、次の様な事が考えられる。即ち、その理由としては、EVOHに含有されている水分が、押出成型する際に得られる成型物の結晶性を押さえる性質を有するため、後工程での二軸延伸性が

又、ケン化度については、9.8%未満であるとガス遮断性が低下してしまい、好ましくないとの理由による。

尚、上記EVOHに本発明の要旨を逸脱しない範囲で他の樹脂をブレンドしたり、熱安定剤、可塑剤、滑剤、着色剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加える事は何等制約されるものではない。

前記の如く、EVOHの含有水分率を上記の基準以下に保つと、ペント孔を有さない一般の押出機を用いても、押出成型される未延伸原反フィルムは、二軸延伸時にフィルム破断を生じる様な気泡を存在させない。しかし、EVOHの含有水分率が余り低下しすぎると、こんどは、得られる未延伸原反フィルムの二軸延伸性が阻害され、二軸延伸が困難となってしまう。しかも、押出成型時に押出機にかかる負荷が大きくなり、樹脂圧も上昇する。それだけでなくEVOHの押出成型は一般のポリオレフィン系樹脂等と比較して押出機にかかる負荷が大きく、消費電力が多いと言われている。

向上するものと考えられる。又、押出成型時に押出機にかかる負荷と用いるEVOHの含有水分率との関係も、EVOHに含まれる水分が滑剤の働きをするため、EVOHの含有水分率が低下すると、押出機にかかる負荷が増大するものと考えられる。

本発明に於ては、EVOHの含有水分率はEVOHの原料ペレットを140℃、0.05mmHgで4時間真空加熱乾燥した際の重量減少より求めた。

又、本発明に於けるEVOHの含有水分率の調整は、次の様な方法によって容易に行なう事が出来る。即ち、EVOHの含有水分率が基準以下である場合には、適当なブレンダーで攪拌しながら加温空気等を吹き付ける事により調整する事が出来る。又、EVOHの含有水分率が基準以上である場合には、一般に市販されている除湿乾燥機を用いる事により調整する事が出来る。尚、これらEVOHの含有水分率を調整する際には、処理温度を高くすると押出成型時にゲルの発生原因となるので、これらの処理は90℃以下で行なう事が

好ましい。

前記の如く、本発明の未延伸原反フィルムは、前記した特定範囲の水分を含有するEVOHをベント孔を有さない一般の押出機を用いて押出成型する。この際、後工程での二軸延伸がテンター方式である場合には、Tダイを用いフラット状のフィルムに、一方、インフレーション方式である場合には、サーキュラーダイを用いてチューブ状のフィルムに成型する。そして、これらの未延伸原反フィルムの二軸延伸性をより向上させるために、従来より知られている様に、押出成型された直後のフィルムを急冷する方法を採用する事が好ましい。

この様にして得られた本発明の未延伸原反フィルムは、テンター方式、或はインフレーション方式で容易に逐次、又は、同時二軸延伸する事が出来る。この際、従来より知られている様に未延伸原反フィルムの含有水分率を調整して延伸する事も、或は、特別に水分を含有させずに延伸する事も出来る。そして、延伸に際して、延伸倍率、延

さらに、本発明で特定された範囲内の水分を含んだEVOHは、押出成型時に押出機にかかる負荷が少ないので、消費電力が少なく済み、産業上非常に有益である。

#### (実施例)

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。

エチレン含有率が29モル%、32モル%、38モル%、及び、44モル%で、それらのケン化度が共に98%以上である4種類のEVOHを用い、それぞれ色々の含有水分率の状態で押出成型し、未延伸原反フィルムを得た。尚、押出成型に際し、押出機はベント孔を有さず、一般のフルフライトスクリーを備えた、口径が65mmφでL/Dが2.8のものを使用し、ダイはサーキュラーダイを使用した。そして、厚さ約163μで折径が約285mmのチューブ状未延伸フィルムを6.0m/minの速度で押出した。さらに、押出成型された該チューブ状未延伸フィルムは、押出成型直後、従来の水冷方式によって急冷させた。

伸温度、延伸速度等の延伸条件は延伸安定性及び得られる製品の品質や外觀等により任意に選べばよい。

#### (発明の効果)

本発明の方法によって得られたEVOH二軸延伸フィルム製造用未延伸原反フィルムは、延伸工程時にフィルム破断を生じる様な気泡が無く、しかも、良好なる延伸性を示すものである。そのため、本発明の未延伸原反フィルムは、延伸が安定する条件に幅が有り、従来の方法で得られた未延伸原反フィルムの様に原料のロットの違いにより延伸性が大きく変化する様な事が無く、常に安定した状態で二軸延伸する事が可能となる。

しかも、本発明方法により得られた未延伸原反フィルムより製造されたEVOH二軸延伸フィルムは、偏肉精度が良好で、均一なる性質を示し、場所による物性のバラツキが少ない。そして、得られるフィルムはガス遮断性がより一層向上し、耐水性や物理的強度が向上する等、EVOHの二軸延伸効果が顕著である。

得られたこれら未延伸原反フィルムに特別に水分を吸収させる事なく、従来インフレーション方式により縦方向3.1倍、横方向3.5倍の二軸延伸加工を試みた。その結果を表1に示す。尚、延伸可能なものについては、フィルム厚さ約15μ、折径約1000mmのフィルムを約18.5m/minの速度で得た。

表 1

	エチレン含有率 (モル%)	水分含有率 (%)	消費電力 (KWH)	原反状況及び延伸状況
比較例 1	2.9	0.40	4.6	原反に気泡が発生し、延伸不可能
実施例 1	"	0.38	4.7	原反に気泡はなく、延伸安定性良好
" 2	"	0.28	5.0	"
" 3	"	0.19	5.3	"
比較例 2	"	0.17	5.9	原反に気泡はないが、延伸時にフィルム破断を生じる
比較例 3	3.2	0.39	4.5	原反に気泡が発生し、延伸不可能
実施例 4	"	0.36	4.6	原反に気泡はなく、延伸安定性良好
" 5	"	0.27	4.8	"
" 6	"	0.19	5.2	"
比較例 4	"	0.17	5.8	原反に気泡はないが、延伸時にフィルム破断を生じる
比較例 5	3.8	0.38	4.3	原反に気泡が発生し、延伸不可能
実施例 7	"	0.34	4.4	原反に気泡はなく、延伸安定性良好
" 8	"	0.25	4.6	"
" 9	"	0.18	5.1	"
比較例 6	"	0.15	5.6	原反に気泡はないが、延伸時にフィルム破断を生じる
比較例 7	4.4	0.35	4.1	原反に気泡が発生し、延伸不可能
実施例 10	"	0.30	4.0	原反に気泡はなく、延伸安定性良好
" 11	"	0.24	4.4	"
" 12	"	0.17	4.8	"
比較例 8	"	0.15	5.5	原反に気泡はないが、延伸時にフィルム破断を生じる

尚、上記表 1 の結果をグラフ化したものが第 1 図に示されている。

表 1 に示された実施例及び比較例より明らかな  
 如く、EVOH の含有水分率が、 $0.004(100-X)$   
 $+0.10(X)$  (X:エチレン含有率(モル%))よりも多い  
 場合(比較例 1, 3, 5, 7)には、未延伸原反フイ  
 ルムに気泡が生じ、二軸延伸時に気泡よりフイル  
 ム破断を生じてしまった。又、EVOH の含有水  
 分率が  $0.022\sqrt{(100-X)}$  よりも少ない場合(比較例  
 2, 4, 6, 8)には、未延伸原反フィルムに気泡は  
 生じていないが、延伸性が悪く、二軸延伸時にフ  
 イルム破断を生じた。しかも、未延伸原反フイル  
 ムを押出成型するのに多くの消費電力を要した。

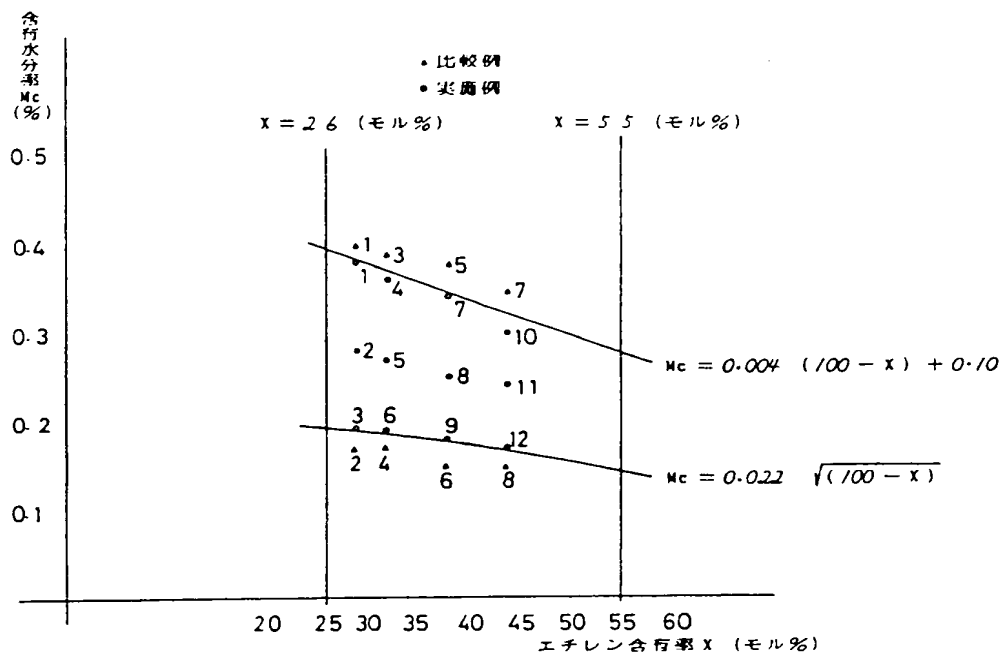
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は表 1 のグラフを示す。

出 願 人 大 倉 工 業 株 式 有 限 公 司

代 理 人 弁 理 士 大 阪 博





第1図